

FACULTÉ DE MÉDECINE DE PARIS

Année 1897

THÈSE

N°

398

POUR

LE DOCTORAT EN MÉDECINE

Présentée et soutenue le Jeudi 22 Juillet 1897, à heure

PAR

M. Raoul VARET

DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PRIX GAHOURS DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES (1894, 1895, 1896)

PRÉPARATEUR CHEF DES TRAVAUX PRATIQUES DE CHIMIE (P. C. N.)

A LA FACULTÉ DES SCIENCES

ANCIEN PRÉPARATEUR AU LABORATOIRE DE CHIMIE ORGANIQUE
DE L'ÉCOLE PRATIQUE DES HAUTES ÉTUDES AU COLLÈGE DE FRANCE

Recherches sur le Rôle des Sels doubles

DANS LES

TRANSFORMATIONS DES SELS DE MERCURE
dans l'organisme

Président : M. LABOULBÈNE, professeur.

POUCHET, professeur.

Juges : MM.

ANDRÉ, agrégé.

ROGER, agrégé.

*Le Candidat répondra en outre aux questions qui lui seront
faites sur les diverses parties de l'enseignement médical.*

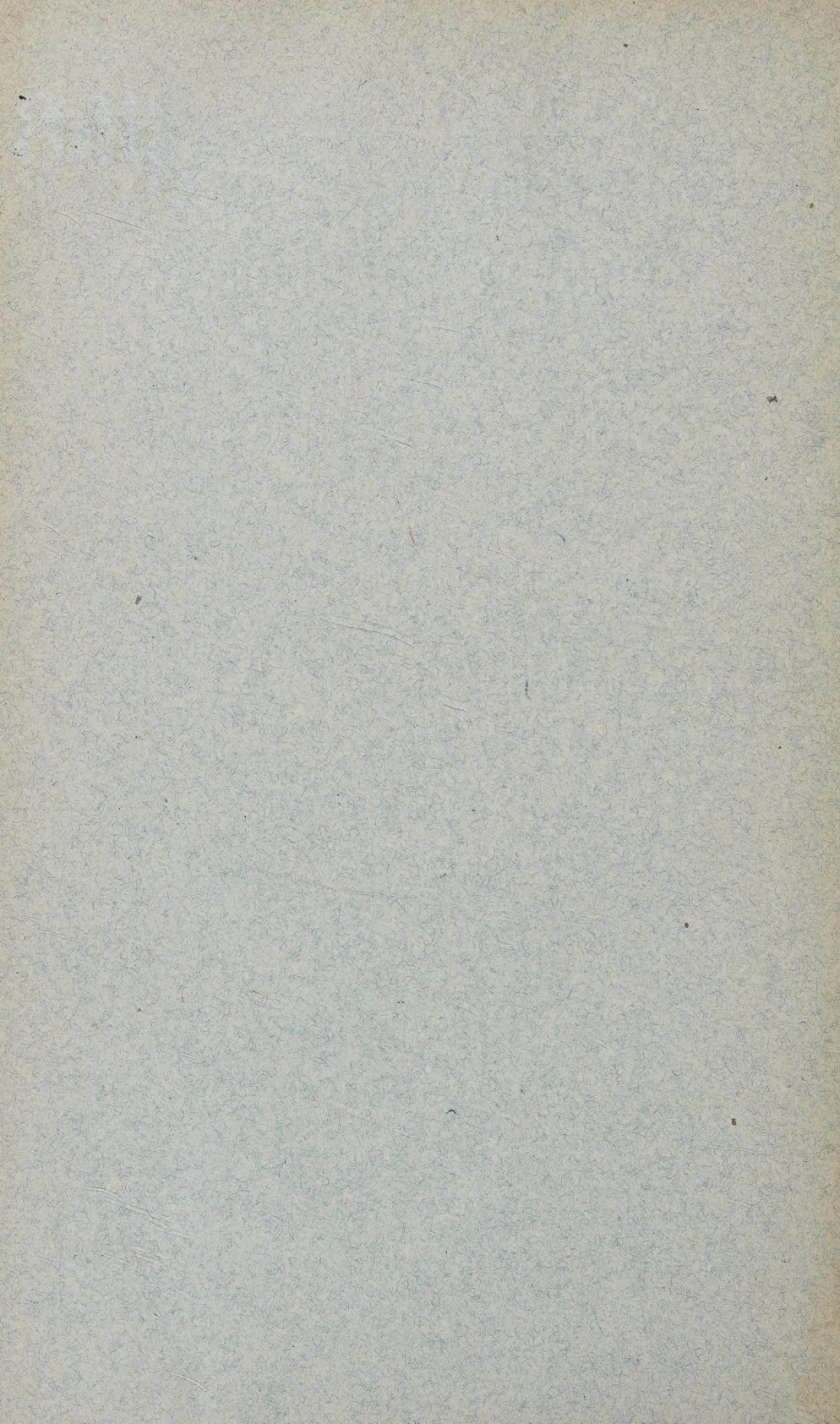
PARIS

SOCIÉTÉ D'ÉDITIONS SCIENTIFIQUES

PLACE DE L'ÉCOLE DE MÉDECINE

4, Rue Antoine-Dubois, 4

1897



FACULTÉ DE MÉDECINE DE PARIS

Année 1897

THÈSE

N°

558

POUR

LE DOCTORAT EN MÉDECINE

Présentée et soutenue le Jeudi 22 Juillet 1897, à heure

PAR

M. Raoul VARET

DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PRIX CAHOURS DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES (1894, 1895, 1896)

PRÉPARATEUR CHEF DES TRAVAUX PRATIQUES DE CHIMIE (P. C. N.)

A LA FACULTÉ DES SCIENCES

ANCIEN PRÉPARATEUR AU LABORATOIRE DE CHIMIE ORGANIQUE

DE L'ÉCOLE PRATIQUE DES HAUTES ÉTUDES AU COLLÈGE DE FRANCE

Recherches sur le Rôle des Sels doubles

DANS LES

TRANSFORMATIONS DES SELS DE MERCURE
dans l'Organisme

Président : M. LABOULBÈNE, professeur.

POUCHET, professeur.

Juges : MM. } ANDRÉ, agrégé.

ROGER, agrégé.

*Le Candidat répondra en outre aux questions qui lui seront
faites sur les diverses parties de l'enseignement médical.*

PARIS

SOCIÉTÉ D'ÉDITIONS SCIENTIFIQUES

PLACE DE L'ÉCOLE DE MÉDECINE

4, Rue Antoine-Dubois, 4

1897

FACULTÉ DE MÉDECINE DE PARIS

Doyen	M. BROUARDEL.
Professeurs	MM.
Anatomie	FARABEUF.
Physiologie	CH. RICHET.
Physique médicale	GARIEL.
Chimie organique et chimie minérale	GAUTIER.
Histoire naturelle médicale	N.
Pathologie et thérapeutique générales	BOUCHARD.
Pathologie médicale	HUTINEL.
Pathologie chirurgicale	DEBOVE.
Anatomie pathologique	LANNELONGUE.
Histologie	CORNIL.
Opérations et appareils	MATHIAS DUVAL.
Pharmacologie	TERRIER.
Thérapeutique et matière médicale	POUCHET.
Hygiène	LANDOUZY.
Médecine légale	PROUST.
Histoire de la médecine et de la chirurgie	BROUARDEL.
Pathologie comparée et expérimentale	LABOULBENE.
	CHANTEMESSE
	DIEULAFOY.
Clinique médicale	POTAIN.
	JACCOUD.
	HAYEM.
	GRANCHER.
Maladies des enfants	JOFFROY.
Clinique de pathologie mentale et des maladies de l'encéphale	FOURNIER.
Clinique des maladies cutanées et syphilitiques	RAYMOND.
Clinique des maladies du système nerveux	DUPLAY.
Clinique chirurgicale	LE DENTU.
	TILLAUX.
	BERGER.
Clinique des maladies des voies urinaires	GUYON.
Clinique ophthalmologique	PANAS.
Clinique d'accouchement	TARNIER.
	PINARD.

Professeur honoraire : M. PAJOT.

Agrégés en exercice :

MM. ACHARD	MM. GAUCHER	MM. MARIE	MM. SEBILEAU
ALBARRAN	GILBERT	MENETRIER	THIERRY
ANDRE	GILLES DE LA	NELATON	THOINOT
BAR	TOURETTE	NETTER	TUFFIER
BONNAIRE	GLEYS	POIRIER, chef	VARNIER
BROCA	HARTMANN	des travaux	WALTHER
CHASSEVENT	HEIM	anatomiques	WEISS
CHARRIN	LEJARS	RETTIERER	WIDAL
DELBET	LETULLE	RICARD	WURTZ
	MARFAN	ROGER	

Secrétaire de la Faculté : M. Ch. PUPIN

Par délibération en date du 9 décembre 1798, l'Ecole a arrêté que les opinions émises dans les dissertations qui lui seront présentées doivent être considérées comme propres à leurs auteurs, et qu'elle n'entend leur donner aucune approbation ni improbation.

A MONSIEUR LE PROFESSEUR LABOULBÈNE

MEMBRE DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

Hommage respectueux,
RAOUL VARET.

A MONSIEUR G. ANDRÉ

PROFESSEUR AGRÉGÉ A LA FACULTÉ DE MÉDECINE

Hommage d'affection et de reconnaissance,
RAOUL VARET.

INTRODUCTION

La connaissance des transformations que les combinaisons du mercure subissent dans l'organisme soulève des problèmes de chimie physiologique et de mécanique chimique des plus intéressants, mais extrêmement complexes et délicats.

L'étude de pareils phénomènes, poursuivie à l'aide de l'expérimentation physiologique, pour être fructueuse et pour conduire à des conclusions indiscutables, doit s'appuyer sur la connaissance aussi complète que possible des lois de statique chimique, qui règlent les réactions qui se produisent entre les composés introduits dans l'organisme dans un but thérapeutique, et les éléments qui constituent notre être ou qui y prennent naissance sous l'influence des phénomènes de la vie.

C'est pour avoir méconnu ce précepte que les savants qui se sont occupés de cette question ont formulé des conclusions toujours discutables et discutées, lors même qu'elles avaient été établies à l'aide d'expériences bien comprises et bien exécutées.

Du reste pour montrer le bien fondé de ce que nous avançons, il nous suffira de rappeler les différentes théories qui ont été formulées relativement à la pénétration et aux transformations dans l'économie du mercure et de ses sels.

Disons en passant, quels services nous a rendus pour cet exposé, le très intéressant ouvrage de M. H. Hallopeau (Du mercure, action physiologique et thérapeutique) (1878). Thèse d'Agrégation (J.-B. Baillière et fils, éditeurs).

Les mercuriaux, qu'ils renferment leur agent thérapeutique à l'état de métal ou sous forme de combinaisons plus ou moins complexes, pénètrent facilement dans l'organisme. On utilise comme voies d'absorption la peau, le tissu cellulaire sous-cutané, les muqueuses digestive et pulmonaire. Voyons sous quelle forme cet agent est absorbé.

« Landerer, en 1847, et V. Hasselt, en 1849, assurent qu'ils ont constaté la présence du mercure métallique dans le sang. Peu de temps après, Oesterlen entreprend des expériences sur des chats ; il leur fait des frictions avec l'onguent mercuriel sur le ventre, préalablement rasé ; il leur fait avaler la même préparation, et il prétend trouver dans la plupart des organes des gouttes de mercure dont la grosseur varie de 0^{mm},001 à 0^{mm},004. » (Hallopeau, loc. cit., p. 47).

Eberhard, en 1847, et Overbeck, en 1861, arrivent aux mêmes conclusions.

Blomberg, d'Helsingfors, dans un travail publié en 1867, confirme complètement le dire des auteurs qui précèdent.

« Les expériences de ces savants paraissent décisives, et il semble qu'en présence d'assertions aussi catégoriques, la question doive être considérée comme résolue. Il n'en est rien cependant, et nous voyons bientôt Baerensprung, Hoffmann et Rindfleisch nier l'absorption en nature aussi formellement qu'Overbeck et Blomberg l'affirment. Déjà Autenrieth avait vu que des fragments

d'or, introduits dans le tissu cellulaire sous-cutané, ne s'amalgament pas à la suite de frictions. Neumann (1871), admet après Gubler (1869), que le mercure pénètre dans les conduits des glandes sudoripares et dans les follicules pileux ; mais il ne peut le suivre plus loin. » (Hallopeau, loc. cit., p. 49).

En présence d'affirmations aussi contradictoires, M. Fleischer, d'Erlangen, a (1877) institué de nombreuses expériences qui l'ont conduit à formuler les conclusions suivantes : « Les frictions avec l'onguent mercuriel font » pénétrer des particules de métal dans les couches les » plus superficielles de l'épiderme, mais jamais plus profondément, on n'en trouve ni dans le corps de Malpighi, » ni dans le chorion, ni dans les glandes, ni dans les » follicules pileux ».

Donc le mercure ne pénètre en nature ni dans le sang ni dans les tissus.

Mais en même temps qu'il démontrait la non pénétration du mercure en nature dans le sang et dans les tissus, Fleischer fit voir la réalité de l'absorption cutanée, absorption qui ne peut se faire d'après cet auteur et aussi d'après Bindfleisch, Hoffmann et de Baerensprung, qu'autant que le mercure a subi certaines modifications chimiques.

Rappelons aussi que certains auteurs s'appuyant sur ce fait que le mercure émet des vapeurs à la température ordinaire accordèrent une importance toute spéciale à l'absorption par la voie pulmonaire.

Le fait suivant de Samelsohn, cité par Hallopeau (loc. cit., p. 51), démontre l'activité de l'absorption par les voies respiratoires : un homme, habitant un local très étroit,

se fait une friction ; six heures après, sa femme, qui n'a pas touché au mercure, présente les premiers signes d'une salivation qui atteint, au bout de deux jours, son maximum d'intensité.

Examinons maintenant les théories qui ont été proposées pour expliquer les transformations que le mercure et ses sels doivent subir pour pénétrer dans le sang.

D'après Mialhe, toutes les préparations mercurielles usitées en médecine, en réagissant sur les dissolutions des chlorures alcalins, seules ou avec le concours de l'air « produisent une certaine quantité de sublimé corrosif, ou, pour mieux dire, un chlorure hydrargyrico-alcalin ; la quantité de sublimé qui prend naissance avec les différents composés fournis par le mercure est loin d'être la même pour chacun d'eux : le bioxyde de mercure, et la plupart des composés binaires qui lui correspondent par leur composition, les sels mercuriques en général, mis en présence des chlorures alcalins, donnent du bichlorure de mercure et un nouveau sel alcalin ; le protoxyde de mercure et la plupart des composés binaires qui lui correspondent par leur composition, commencent par produire du protochlorure de mercure ; ce n'est que par une réaction subséquente qu'une très faible proportion de sublimé corrosif est produite. C'est pourquoi tous les deutoseles constituent des agents héroïques, tandis que les protosels, au contraire, constituent des médicaments d'une activité bien moindre, et toujours à peu près inoffensifs. On pourrait même dire, médicalement parlant, que les protosels n'agissent jamais que par la faible proportion de sublimé auquel leur décomposition donne naissance ».

Cette théorie est restée longtemps classique et on la

trouve encore dans certains ouvrages. C'est ainsi que dans le formulaire magistral de A. Bouchardat on lit (page 367, 31^e édition, 1897, revue par Gustave Bouchardat) : Tous les sels mercuriels agissent en se décomposant en bichlorure de mercure, et cela sous l'influence du chlorhydrate d'ammoniaque ou du chlorure de sodium, sels dont l'économie est constamment imprégnée.

Voit (1857) a formulé des propositions qui diffèrent peu de celles défendues par Mialhe. Cet éminent physiologiste admettait que les mercuriaux introduits dans l'organisme font la double décomposition avec les chlorures de l'économie. Si l'agent thérapeutique employé est un sel mercurieux, il se forme du calomel ; si, au contraire, c'est un sel mercurique dont on a fait usage, il y a formation de sublimé corrosif. L'union de ce dernier avec le chlorure de sodium et l'albumine donne naissance à une combinaison soluble qui sert de véhicule au mercure.

Buchem et Ottingem admettent l'existence d'une combinaison assimilable formée de protochlorure et d'albumine. Otto Graham croit que les chlorures du sang s'unissent au protochlorure de mercure pour donner des sels doubles solubles.

Puis, Voit complète et modifie sa théorie, il admet que le mercure est un ozonisant. Sous l'influence de l'ozone ainsi formé et avec l'aide du chlorure de sodium et de l'albumine, le mercure est transformé en une combinaison soluble : un albuminate d'oxide de mercure uni au chlorure de sodium.

Overbeck nie la propriété ozonogénique du mercure et croit que la polymérisation de l'oxygène est effectuée par les globules sanguins.

Occupons-nous maintenant des recherches qui ont été effectuées, afin de connaître les transformations que les sels de mercure subissent dans le tube digestif. C'est à Bellini que l'on doit les expériences les plus intéressantes sur cette question. On remarquera que cet auteur, dans ses discussions, fait jouer un rôle important à l'acide lactique qu'il considérait comme un produit normal du suc gastrique. Les belles recherches du professeur Charles Richet ont fait justice de cette manière de voir.

Examinons les transformations du calomel, d'après Bellini. A jeun, les chlorures alcalins et l'acide lactique de l'estomac en transforment une petite quantité en chloromercurate de sodium, en chloromercurate d'ammonium, et en lactate de mercure.

Les carbonates alcalins de l'intestin produisent de l'oxyde mercurieux qui se métamorphose et le mercure passe à l'état de sel double.

Enfin dans le gros intestin l'hydrogène sulfuré produit par les fermentations qui ont lieu dans cet organe donne naissance à du sulfure de mercure.

Ajoutons que Bellini n'a jamais constaté la formation du sulfure de mercure dans le gros intestin des jeunes enfants. C'est à ce fait que cet auteur attribue la plus grande efficacité du prorochlorure de mercure chez ces sujets.

Pendant la digestion, la décomposition du calomel est complète ou presque complète, il y a mise en liberté d'une partie du mercure à l'état métallique, le reste entrant en combinaison sous forme d'un albuminate soluble.

Le même savant prétend que la magnésie favorise l'action du calomel et la plus grande énergie d'une telle

association serait due à la formation d'un chloromercurate de magnésium doué d'une stabilité particulière. Au contraire les chlorures, les acides entravent l'action des carbonates alcalins sur le calomel et l'action mercurielle s'en trouve d'autant diminuée.

Ajoutons que l'action des chlorures alcalins, pour solubiliser le calomel, se manifeste encore lorsque ce sel est appliqué sur les muqueuses ou sur la peau. Le protochlorure de mercure se transforme aussi en un composé mercuriel soluble dans le pus des abcès consécutifs à certaines injections sous-cutanées.

Bellini a aussi institué des expériences en vue d'étudier les transformations des bromures et des iodures de mercure. Il a donné relativement à ces sels des conclusions identiques à celles qu'il avait formulées pour le calomel.

Enfin, je ne ferai que citer Rabuteau, dont les idées n'ont guère été adoptées que par leur auteur. Après ce rapide exposé, une chose s'impose tout particulièrement à notre attention ; c'est l'importance toute spéciale que les différents auteurs, qui se sont occupés d'étudier les transformations des mercuriaux dans l'économie, accordent unanimement aux sels doubles de mercure, chloromercurates, bromomercurates, etc. Aussi, après avoir étudié à l'aide de la thermochimie les principales transformations des sels de mercure (Thèse de Doctorat ès-sciences physiques, Paris 1896), j'ai pensé qu'il serait intéressant d'examiner à l'aide des mêmes méthodes, les sels doubles qui prennent naissance lorsque les chlorures, bromures et iodures métallurgiques réagissent sur les principaux sels de mercure usités en thérapeutique.

Ce sujet étant très vaste, et les expériences que j'avais

à exécuter étant très minutieuses et très longues, j'ai dû limiter le champ de mes investigations, je n'étudierai ici que les chlorures doubles, les bromures doubles et les iodures doubles. Je laisserai de côté, quant à présent, les albuminates et les combinaisons complexes auxquelles ils donnent naissance.

Par la même raison, je n'ai étudié les transformations que des oxydes azotates, sulfates, acétates, benzoates, picrates, bromures, iodures et cyanure de mercure.

Mon travail comprend six chapitres.

Le premier est consacré à l'étude des principaux chloromercurates et de quelques chlorures doubles.

Dans le second, j'examine au point de vue des lois de mécanique chimique les réactions qui peuvent se produire entre les chlorures de l'organisme et les plus importants des sels de mercure.

Le troisième traite des bromomercurates,

Le quatrième a pour but l'étude des réactions qui ont lieu entre les bromures et les mercuriaux.

Le cinquième contient l'étude thermochimique de quelques iodures doubles.

Le sixième et dernier chapitre est consacré à la discussion de l'action des iodures de potassium, de sodium, d'ammonium sur les sels de mercure.

Ce travail a été exécuté au Collège de France dans le laboratoire de M. Berthelot; je suis heureux d'adresser ici à ce maître illustre mes remerciements.

J'ai eu trop souvent recours à l'érudition et à l'expérience de M. G. André, agrégé de la Faculté, pour ne pas être très heureux de lui exprimer ici mes sentiments d'affection et de reconnaissance.

CHAPITRE I

Chlorures mercuriques doubles ou Chloromercurates

Le chlorure mercurique s'unit à un grand nombre de chlorures métalliques pour former des sels doubles qui ont été étudiés par de Bonsdorff (Poggendorf, Ann. t. XVIII, p. 123) et Voit (Ann. der Chem. u. Pharm., t. CIV, p. 341). Mit. Seherlich, Kane, Soubeiran, Wittstein, Holmes ont publié aussi quelques observations relatives à ces combinaisons. Enfin, le rappellerai que le chloromercurate d'ammonium $\text{HgCl}_2 \cdot 2 (\text{Az H}^4\text{Cl}) + \text{H}_2\text{O}$ est connu depuis longtemps sous les noms de sel de Science, sel de Sagesse, ou de sel d'Alembroth.

Ces sels doubles appartiennent pour la plupart aux deux types suivants :



et



Tous ces composés sont plus ou moins dissociés par la dialyse. Néanmoins ils présentent en général plus de stabilité que le sublimé corrosif lui-même.

J'ai mesuré la chaleur de formation dans l'état dissous, des principales de ces combinaisons.

J'ai trouvé, vers 17°, pour les sels doubles du type : $2 \text{ HgCl}_2 \cdot \text{MCl}_2, n \text{ H}_2\text{O}$ que :

	Cal.
2 HgCl ² (1 molécule = 8 lit.) + 2 HCl (1 mol. = 2 lit.) dégage	+ 0,86
» + 2 KCl » »	+ 0,88
» + 2 NaCl » »	+ 0,85
» + 2 AzH ₄ Cl » »	+ 1,08
» + 2 LiCl » »	+ 0,90
» + BaCl ₂ (1 mol. = 4 lit.) »	+ 1,00
2 HgCl ² (1 molécule = 8 lit.) + SrCl ² (1 mol. = 4 lit.) dégage	+ 0,98
» + CaCl ² » »	+ 0,98
» + MgCl ² » »	+ 1,20
» + ZnCl ² » »	+ 1,28
» + CdCl ² » »	+ 0,78
» + MnCl ² » »	+ 1,12
» + NiCl ² » »	+ 1,10
» + CoCl ² » »	+ 1,08
» + CuCl ² » »	+ 1,36

II. J'ai aussi mesuré la chaleur de formation dans l'état dissous des chloromercurates HgCl²MCl²nH₂O.

J'ai trouvé, vers 18°, que :

	Cal.
HgCl ² (1 molécule = 8 lit.) + 2HCl (1 mol. = 2 lit.) dégage	+ 0,80
» + 2KCl » »	+ 0,80
» + 2NaCl » »	+ 0,75
» + 2AzH ₄ Cl » »	+ 0,98
» + 2LiCl » »	+ 0,80
» + BaCl ² (1 mol. = 4 lit.) »	+ 0,86
» + SrCl ² » »	+ 0,84
» + CaCl ² » »	+ 0,85
» + MgCl ² » »	+ 0,05
» + ZnCl ² » »	+ 1,14
» + CdCl ² » »	+ 0,60
» + MnCl ² » »	+ 0,96
» + NiCl ² » »	+ 0,92
» + CoCl ² » »	+ 0,90
» + CuCl ² » »	+ 1,20

III. Afin de savoir si les doubles de mercure n'avaient pas en dissolution une stabilité particulière, j'ai aussi fait

quelques expériences thermochimiques sur les combinaisons engendrées par les chlorures de zinc, de cuivre, de cadmium en s'unissant aux chlorures de potassium, de sodium, de baryum, etc..., etc...

J'ai trouvé vers 17° que :

			Cal.
ZnCl ² (1 mol. = 4 ^{lit})	+ 2 KCl (1 mol. = 2 ^{lit})	dégage....	+ 0,021
»	+ 2 NaCl	»	+ 0,020
»	+ 2 AzH ⁴ Cl	»	+ 0,020
			Cal.
2 Cd Cl ² 1 (mol. = 4 ^{lit})	+ 2 KCl (1 mol. = 2 ^{lit})	dégage....	+ 0,028
»	+ BaCl ² (1 mol. = 4 ^{lit})	»	+ 0,032
»	+ CaCl ²	»	+ 0,030
			Cal.
Cd Cl ² (1 mol. = 4 ^{lit})	+ 2 KCl (1 mol. = 2 ^{lit})	dégage.. .	+ 0,020
»	+ BaCl ² (1 mol. = 4 ^{lit})	»	+ 0,020
»	+ CaCl ²	»	+ 0,018
			Cal.
2 CuCl ² (1 mol. = 4 ^{lit})	+ 2K Cl (1 mol. = 2 ^{lit})	dégage....	+ 0,050
»	+ Ba Cl ² (1 mol. = 4 ^{lit})	»	+ 0,060
»	+ Ca Cl ²	»	+ 0,062
			Cal.
Cu Cl ² (1 mol. = 4 ^{lit})	+ 2KCl (1 mol. = 2 ^{lit})	dégage. . .	+ 0,045
»	+ BaCl ² (1 mol. = 4 ^{lit})	»	+ 0,045
»	+ CaCl ²	»	+ 0,047

Tous ces résultats nous montrent que :

Les combinaisons que forme le chlorure mercurique en s'unissant aux autres chlorures métalliques existent en dissolution *dans un état de dissociation plus ou moins grand.*

Elles ont dans l'état dissous des chaleurs de formation qui sont du même ordre de grandeur pour une même série de sels doubles.

La formation des composés engendrés par les chlorures

de métaux voisins donne lieu à des effets thermiques sensiblement égaux.

La dialyse montre que ces combinaisons (le chloromercurate d'ammonium excepté) sont partiellement dissociées au sein de leurs solutions, ce qui explique les résultats que donne l'étude thermochimique de ces corps.

Ces données nous conduisent à envisager ces sels doubles comme étant des dérivés d'acides complexes peu stables, tels que $\text{Hg}^2 \text{Cl}^6 \text{H}^2$ et $\text{Hg} \text{Cl}^4 \text{H}^2$.

Du reste on connaît quelques combinaisons de chlorure mercurique avec l'acide chlorhydrique : $\text{Hg} \text{Cl}^4 \text{H}^2 + 7 \text{H}^2 \text{O}$. Se forme au-dessus de 10° en saturant à cette température la solution de bichlorure par le gaz chlorhydrique. Cristaux fusibles à -2° .

$3 \text{HgCl}^2 + 4 \text{HCl} + 14 \text{H}^2 \text{O}$. Cristaux se déposant à 0°

$2 \text{HgCl}^2 + \text{HCl} + 6 \text{H}^2 \text{O}$. Grands prismes transparents ou petites aiguilles fusibles à une douce chaleur

$2 \text{HgCl}^2 + \text{HCl} + 9 \text{H}^2 \text{O}$. Se dépose en fines aiguilles entre 15° et 40° .

$3 \text{Hg}^2 \text{Cl}^6 \text{H}^2 + 10 \text{H}^2 \text{O}$. Aiguilles soyeuses se produisant à 60° .

II. — Les sels doubles que forment les chlorures de zinc, de cuivre, de cadmium, etc., etc.; sont dissociés par la dialyse. Leur formation dans l'état dissous ne donne lieu qu'à des effets thermiques très faibles, qui ne s'écartent pas beaucoup des erreurs d'expériences.

III. — Parmi les chlorures doubles que nous avons étudiés, ceux engendrés par le sublimé ont donc une stabilité particulière, même au sein des dissolutions très étendues.

CHAPITRE II

Réactions entre les chlorures de l'organisme et les sels de mercure

1. — OXYDE MERCURIQUE

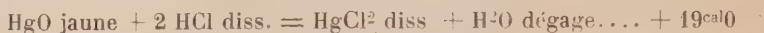
L'oxyde mercurique se présente sous deux états distincts : l'état jaune et l'état rouge, mais tous les deux stables à froid, contrairement à ce qui existe pour les iodures. J'ai montré (Thèse de Doctorat ès-sciences physiques, 1896, Paris, page 27, et Ann. de Chimie et de Physique, 7^{me} série, VIII, page 80 ; 1896), que la transformation de l'oxyde jaune de mercure en oxyde rouge ne donne lieu à aucun effet thermique appréciable ; ce qui explique pourquoi les deux variétés, rouge et jaune, sont également stables à la température ordinaire. Pour les deux iodures, au contraire, la transformation du composé jaune en iodure rouge étant accompagnée d'un dégagement de chaleur de $+ 3^{\text{cal}}0$ (Berthelot) c'est le composé le plus exothermique qui est seul stable à froid.

Les deux variétés d'oxyde mercurique sont usités en thérapeutique : la variété jaune est plus active que la variété rouge. Le précipité rouge entre dans la composition de la pommade de Lyon, de la pommade de Désault, dans la pommade ophtalmique du régent, etc., etc.

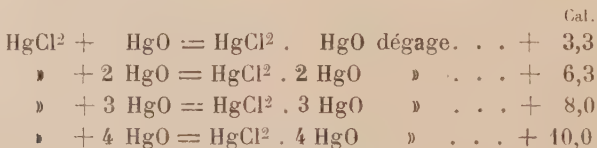
L'oxyde jaune est l'un des constituants de la pommade de Ryerson, de celle de Vidal à l'huile de cade.

Examinons maintenant l'action de l'acide chlorhydrique et des chlorures sur les deux oxydes mercuriques,

A. — L'oxyde de mercure se dissout aisément dans l'acide chlorhydrique même très étendu pour donner du sublimé, et cela avec un dégagement de chaleur de 19^{cal}0 (Berthelot). On a à 15° :

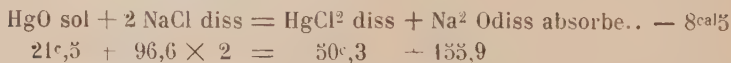


M. André a montré (A [6] III, 118 ; 1884) que le sublimé ainsi formé pouvait se combiner à un excès d'oxyde de mercure pour donner des oxychlorures et cela avec des dégagements de chaleur très notables. Ce savant a en effet trouvé :

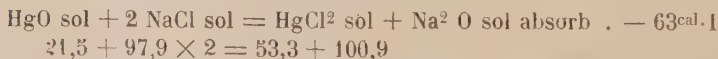


Ces effets thermiques intervenant dans les réactions qui nous occupent permettront des transformations endothermiques qui ne pourraient se produire d'elles-mêmes.

B. — A la température ordinaire l'oxyde de mercure n'agit pas sur une solution étendue de chlorure de sodium. Le déplacement de la soude par une molécule d'oxyde mercurique absorbait — 8,5. On a

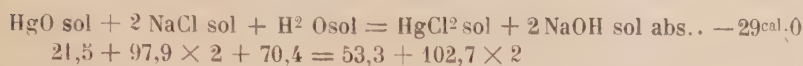


En considérant les sels solides on a



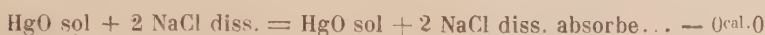
Cette réaction serait encore moins possible puisqu'elle

absorberait une quantité de chaleur considérable — $63^{\text{cal}}.4$.
On trouve de même



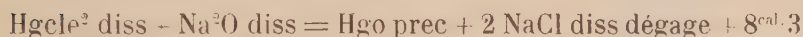
L'absorption de chaleur serait ici de — $29^{\text{cal}}.0$.

J'ai vérifié ce fait dans le calorimètre de la façon suivante. Sur une solution étendue de chlorure de sodium, j'ai fait agir de l'oxyde jaune de mercure; j'ai trouvé vers 14° :



Inversement faisons agir dans le calorimètre une solution étendue de chlorure mercurique sur une solution étendue de soude. Nous constatons que tout le mercure est précipité à l'état d'oxyde jaune de mercure avec un dégagement de chaleur observé de $+ 8^{\text{cal}}.3$, la théorie indique $8^{\text{cal}}.5$.

On a :



Il est indispensable de verser le sublimé dans la soude de façon que cette dernière soit toujours en excès; sans cela, si l'on verse la soude dans le bichlorure de mercure, en même temps que de l'oxyde de mercure est précipité, il y a formation d'une certaine quantité des oxychlorures de mercure signalés et étudiés par M. André.

Nous voyons donc que l'oxyde de mercure placé en présence du chlorure de sodium de l'organisme ne pourra seul être transformé en sublimé corrosif. Comment se fait donc la solubilisation du mercure. La formation du chloromercure de sodium est seule insuffisante à expliquer cette transformation comme le voulait Mialhe. Il en est de même du chloromercurate d'ammonium. En effet,

comme nous l'avons vu, la transformation qui nous occupe absorberait 8^{cal.} 5 et la formation des chloromercurates dégage seulement 1^{cal.} 0 en moyenne. Pour que cette transformation se produise il faudra donc que des énergies secondaires autres que celles relatives aux chloromercurates interviennent. Sous l'influence des propriétés osmotiques de nos tissus, les éléments minéraux de notre organisme sont dans un état particulier de dissociation partielle, les acides ainsi mis en liberté attaquent l'oxyde mercurique pour le transformer en très faible portion en sublimé. C'est alors que l'énergie mise en liberté par la formation des chloromercurates intervient pour augmenter la quantité d'oxyde de mercure solubilisé sous forme de chloromercuriate de mercure et de sodium ou de tout autre composé complexe résultant de l'union de ce chloromercurate avec les matières azotées de l'organisme.

C. — Tout ce que je viens de dire pour le chlorure de sodium s'applique aux autres chlorures métalliques qui font partie de l'économie ou qui peuvent s'y rencontrer à la suite de l'administration de certains agents thérapeutiques.

II. — OXYDE MERCUREUX

Ce corps a pour formule Hg^2O . Il est peu usité en médecine. C'est du reste un composé très altérable et qui se transforme très facilement en oxyde mercurique. J'ai en effet trouvé (loc. cit., p. 27) :



Un effet thermique aussi faible accompagnant la décomposition de l'oxyde mercurieux en oxyde mercurique et mercure métallique explique l'instabilité de ce composé et

nous permet de prévoir qu'il se conduira comme l'oxyde mercurique. Nous devons pourtant rechercher ce que devient le mercure métallique provenant de sa décomposition. On sait que le mercure métallique au contact de l'air se transforme en sous-oxyde. Le sous-oxyde ainsi engendré se décomposera à son tour en oxyde mercurique et mercure. Une série de transformations successives amènera tout le mercure à l'état d'oxyde mercurique qui sera solubilisé comme nous venons de le voir.

III. — AZOTATE MERCURIQUE NEUTRE

Mes expériences ont porté sur le nitrate mercurique neutre.



Ce sel est considéré comme très dangereux et est très rarement employé à l'intérieur, on l'utilise comme caustique à l'extérieur, surtout l'azotate liquide acide.

Recherchons comment il se comporte vis-à-vis de l'acide chlorhydrique et des chlorures.

A. — L'acide chlorhydrique même très étendu transforme complètement ou à peu près l'azotate mercurique neutre en sublimé corrosif et acide nitrique libre. J'ai trouvé vers 16°, que



L'expérience m'a également montré qu'à la même température :



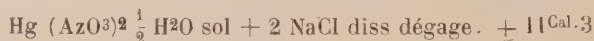
D'après le calcul, le déplacement total de l'acide azotique par l'acide chlorhydrique vis-à-vis l'oxyde mercurique dégage 11^{Cal.}, 8, ce qui concorde avec la valeur trouvée, soit + 12°, 0.

Ces résultats nous montrent que l'acide chlorhydrique opposé à l'acide azotique vis-à-vis de l'oxyde de mercure, le déplace d'une manière complète ou sensiblement.

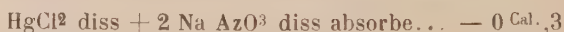
Donc en présence de l'acide chlorhydrique du suc gastrique, l'azotate mercurique neutre sera transformé en sublimé corrosif et acide azotique libre.

B. J'ai ensuite étudié l'action du chlorure de sodium sur le même composé, j'ai dissous le nitrate mercurique dans une solution étendue de chlorure de sodium ; cette réaction n'est pas intégralement complète. Il reste une très petite quantité d'azotate tribasique, qui ne se dissout pas, quoique la liqueur au contact de laquelle il se trouve soit acide. Cet azotate basique provient de la décomposition par l'eau de l'azotate neutre.

J'ai trouvé (loc. cit., p. 47) vers 15°, que



j'ai aussi fait la réaction inverse, j'ai trouvé à 15° que



la transformation totale de l'azotate en sublimé devrait dégager $+ 11^{\text{Cal.}},7$ au lieu de $11^{\text{Cal.}},5$ que l'on a obtenu.

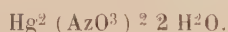
Ces chiffres nous indiquent qu'au contact du chlorure de sodium, l'azotate mercurique est transformé presque intégralement en bichlorure de mercure. Néanmoins, la transformation n'est pas absolument complète. En présence d'un très grand excès de chlorure de sodium, il ne reste plus qu'une très petite quantité de mercure combiné à l'acide azotique.

C. — Les autres chlorures des métaux alcalins et alcalino-terreux que j'ai étudiés se conduisent comme le chlorure de sodium. Tous ces faits montrent que l'inter-

vention des sels doubles est absolument inutile pour produire la transformation de l'azotate mercurique en sublimé corrosif sous l'influence de l'acide chlorhydrique ou des chlorures de l'économie. Ces réactions dégagent en effet 11 Cal. 5 en moyenne.

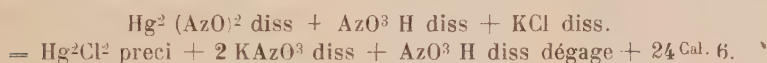
IV. — AZOTATE MERCUREUX NEUTRE

La composition de ce composé est exprimée par la formule



L'acide chlorhydrique et les chlorures le transforment à froid et en solution étendue en protochlorure de mercure.

Sur une solution étendue de nitrate mercurieux dans l'acide azotique j'ai fait agir une solution étendue de chlorure de potassium, j'ai trouvé (loc. cit., p. 24) à 13°, que



Donnée rigoureusement concordante avec la valeur calculée dans l'hypothèse d'une précipitation complète.

La transformation du protonitrate de mercure en calomel sous l'influence des chlorures de l'organisme est complète et est fortement exothermique. Là encore les sels doubles n'auront aucun rôle à jouer. Ils n'interviendront que pour les transformations du calomel.

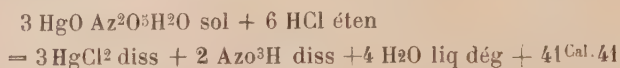
V. — AZOTATE MERCURIQUE TRIBASIQUE.

Ce corps prend naissance lorsqu'on traite l'azotate neutre par l'eau; il faut éviter d'employer un excès de ce dernier corps, sans cela on obtient un précipité plus ou moins jaune qui est de l'azotate tribasique altéré. — C'est un corps blanc qui a pour formule



Il a été employé en médecine sous le nom de *turbith nitreux*.

A. — L'acide chlorhydrique le transforme en sublimé corrosif avec un dégagement de chaleur considérable ; j'ai observé vers 16° que



Inversement l'action de l'acide azotique sur le sublimé ne donne lieu à aucun effet thermique appréciable.

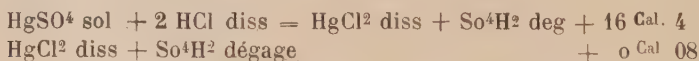


B. — Les chlorures de sodium, de potassium le transforment en oxychlorure de mercure.

VI. — SULFATE MERCURIQUE NEUTRE

Ce corps qui a pour formule HgSo^4 , n'est plus jamais prescrit. Comme l'azotate correspondant, il est décomposable par l'eau et il résulte de cette dissociation le *turbith minéral*, qui, lui, est prescrit pour l'usage externe.

A. — L'acide chlorhydrique étendu le transforme entièrement en sublimé et inversement à froid l'acide sulfurique étendu n'a pas d'action sur le chlorure mercurique. J'ai trouvé (loc. cit. p. 32) à 15° :



B. — Lorsqu'on projette du sulfate mercurique solide dans une solution étendue de chlorure de sodium, le sel de mercure est décomposé en acide sulfurique et *turbith minéral* 3 HgOSO_3 . Peu à peu celui-ci se dissout et finalement on a en dissolution du sublimé, du sulfate de sodium et un peu d'acide sulfurique libre où plutôt combiné au sulfate de sodium. Il reste un peu de *turbith* non dissous.

En résumé, l'acide chlorhydrique transforme le sulfate mercurique en sublimé corrosif, la réaction est complète.

Avec les chlorures la réaction n'est pas totale. Pourtant si l'on fait agir sur le chlorure de sodium une solution de sulfate de mercure dans l'acide sulfurique de façon à éviter la formation du turbith minéral, la réaction est plus complète.

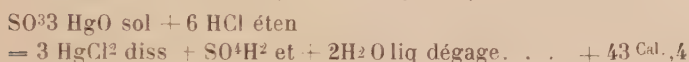
Toutes ces transformations étant fortement exothermique, les chloromercurates n'ont pas à intervenir.

VII. — SULFATE MERCURIQUE TRIBASIQUE

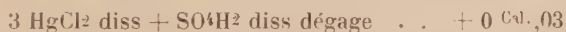
Ce sel a pour formule 3 HgO SO^3 ; il est très stable.

L'acide chlorhydrique même étendu le transforme entièrement en sublimé corrosif.

J'ai en effet trouvé (loc. cit. p. 37) :



J'ai vérifié que l'acide sulfurique étendu n'a aucune action sur le sublimé dans les mêmes conditions.



Le chlorure de sodium transforme le sulfate tribasique en un oxychlorure de formule correspondante

VIII. — SULFATE MERCUREUX

Je ne fais que signaler ce sel, il a pour formule $\text{Hg}:\text{SO}^4$. L'acide chlorhydrique et les chlorures agissant en solution étendue se transforment entièrement en calomel.

IX. — ACÉTATE MERCURIQUE

Ce composé répond à la formule $\text{Hg} (\text{C}^2\text{H}^3\text{O}^2)^2$. J'ai vérifié que l'acide chlorhydrique et les chlorures le transforment presque intégralement en sublimé.

X. — ACÉTATE MERCUREUX

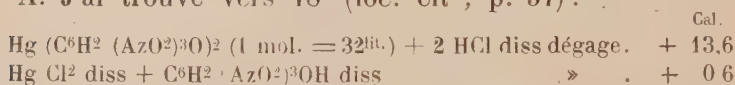
L'acétate mercurieux, terre foliée mercurielle, répond à la formule $\text{Hg}^2(\text{C}^2\text{H}^3\text{O}^2)^2$. S'administre sous forme de pilules. L'acide chlorhydrique le transforme en calomel avec une mise en liberté de 16 Cal.,0.

Les chlorures le transforment aussi en protochlorure de mercure et là encore la réaction est très exothermique.

XI. — PICRATE MERCURIQUE

Ce sel n'a pas encore été utilisé en thérapeutique, mais dans ces derniers temps l'acide picrique et certains des composés qu'il engendre ayant été préconisés, je dirai quelques mots des transformations que le picrate mercurique subit sous l'influence de l'acide chlorhydrique et des chlorures.

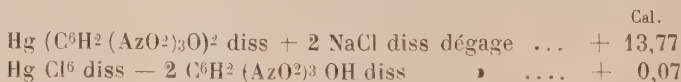
A. J'ai trouvé vers 48° (loc. cit , p. 57):



Ces chiffres nous montrent que l'acide chlorhydrique transforme entièrement le picrate mercurique en sublimé corrosif.

Inversement l'acide picrique n'exerce aucune action sur le bichlorure de mercure.

B. De même les chlorures transforment le picrate de mercure en sublimé, la réaction est totale comme il résulte des chiffres suivants empruntés à mon mémoire déjà cité:



XII. — BENZOATE MERCURIQUE

Ce sel est très employé associé au chlorure de sodium en excès. En réalité ce que l'on utilise ainsi pour les injec-

tions sous-cutanées est un mélange de chloromercurate de sodium, de chlorure de sodium et de benzoate de sodium. J'ai en effet constaté que l'acide chlorhydrique et les chlorures transforment intégralement le benzoate de mercure en sublimé. Réciproquement le benzoate de sodium n'a pas d'action sur le sublimé comme le montre l'expérience suivante :



XIII. — CYANURE MERCURIQUE

J'ai fait une étude très complète des réactions qui se produisent entre le cyanure de mercure et les chlorures. (Thèse de Doctorat ès-Sciences). Je vais résumer les principaux résultats que j'ai obtenus et qui présentent de l'intérêt pour le sujet qui nous occupe

Je rappelle que M. Berthelot a étudié au point de vue thermochimique l'action de l'acide chlorhydrique sur le cyanure de mercure. Ce savant a montré qu'en solution étendue l'acide chlorhydrique ne transforme pas le cyanure de mercure en sublimé. Inversement de l'acide cyanhydrique transforme le sublimé en cyanure mercurique.

Examinons l'action du cyanure de mercure sur les chlorures.

Le cyanure de mercure en agissant sur les chlorures métalliques fournit des combinaisons du type 2 HgCl_2 , MCl_2 , $n\text{H}_2\text{O}$ composés que l'on peut encore obtenir en dissolvant du chlorure mercurique dans une solution de cyanure double, mercurico-potassique, mercurico-sodique, etc.

Ce dernier mode de préparation a porté Geuther à les considérer comme des combinaisons d'un double cyanure

avec le sublimé. Ainsi, on aurait, dans le cas du chloro-cyanure de mercure et de sodium :



Cette manière de voir semble corroborer, par la façon dont ces corps se comportent en présence des acides les plus faibles qui les décomposent et en dégagent de l'acide cyanhydrique même à froid, alors que ces mêmes acides n'agissent pas sur le cyanure de mercure dans les mêmes conditions.

Si l'hypothèse de Geuther est exacte, le cyanure de mercure en présence des chlorures se transforme partiellement en sublimé, la moitié seulement du mercure reste à l'état de cyanure. Nous allons voir qu'il n'en est rien et que le cyanure de mercure étant mis en présence des chlorures de potassium, de sodium, etc..., au sein d'une dissolution étendue, tout le cyanogène reste uni au mercure à la température ordinaire. Dans une telle liqueur, l'acide chlorhydrique étendu ne doit pas déplacer l'acide cyanhydrique vis-à-vis l'oxyde mercurique, puisque, dans ces conditions de dilution, l'acide chlorhydrique n'agit pas sur le cyanure de mercure lorsqu'il est seul. L'expérience nous montre au contraire qu'il y a mise en liberté d'une certaine quantité d'acide prussique. Ce déplacement partiel de l'acide cyanhydrique par l'acide chlorhydrique étendu, agissant en présence des chlorures, se produit grâce à la dissociation des sels sous l'influence de l'eau qui leur sert de dissolvant. Le sublimé ainsi engendré se combine à l'excès d'acide chlorhydrique et au chlorure métallique mis en expérience pour donner une certaine proportion de chlorhydrate de chlorure mercurique et de chloromercurate. L'effet thermique qui accompagne la formation de

ces composés provoque et permet le déplacement d'une dose notable d'acide cyanhydrique.

L'antagonisme qui existe entre les chlorocyanures et les chloromercures est à l'avantage de ces derniers au sein des dissolutions qui nous occupent.

Une conclusion importante à tirer de ces faits, c'est que le sublimé étant prescrit en même temps qu'une préparation contenant de l'acide cyanhydrique ou des cyanures ne sera pas dans l'estomac transformé entièrement en cyanure de mercure comme on l'admet d'après des travaux récents. Le cyanure mercurique qui prend naissance du fait de cette association médicamenteuse, engendrera au contact de l'acide chlorhydrique et des chlorures du suc gastrique un équilibre complexe qui amènera un partage du mercure entre les acides en présence.

Rappelons d'abord les résultats que nous avons obtenus pour l'étude thermochimique des chlorocyanures dissous ; j'ai trouvé vers 15° que :

	Cal.
2 HgCl ² (1 mol. = 8 ^{lit.}) + 2 KCl (1 mol. = 2 ^{lit.}) dégage	+ 0,3
» + 2 NaCl	» » + 0,33
» + 2 AzH ⁴ Cl	» » + 0,38
» + 2 LiCl	» » + 0,44
» + BaCl ² (1 mol. = 2 ^{lit.})	» » + 0,45
» + SrCl ²	» » + 0,45
» + CaCl ²	» » + 0,53
» + MgCl ²	» » + 0,55
» + ZnCl ²	» » + 0,90
» + CdCl ²	» » + 0,53

j'ai aussi observé à 15° que :

HgCl ² (1 mol. = 8 ^{lit.})	+ 2 KCl (1 mol. = 2 ^{lit.})	dégage	+ 0,24
»	+ 2 NaCl	»	+ 0,25
»	+ 2 AzH ⁴ Cl	»	+ 0,26
»	+ 2 LiCl	»	+ 0,30
»	+ BaCl ² (1 mol. = 4 ^{lit.})	»	+ 0,36
»	+ SrCl ²	»	+ 0,37
»	+ CaCl ²	»	+ 0,48
»	+ MgCl ²	»	+ 0,48
»	+ ZnCl ²	»	+ 0,75
»	+ CdCl ²	»	+ 0,38

J'ai aussi effectué de nouvelles expériences afin d'étudier les réactions inverses. Je veux dire que j'ai mesuré dans le calorimètre l'effet thermique qui accompagne l'action des cyanures de potassium, de sodium et de baryum, sur le sublimé, j'ai trouvé vers 15° que :

HgCl ² diss	+ 2 KCg diss	dégage	+ 33,6
»	+ 2 NaCg diss	»	+ 33,6
»	+ BaCg ² diss	»	+ 33,5
»	+ CaCg ² diss	»	+ 33,4

Ces chiffres et ceux obtenus pour l'action des chlorures sur le cyanure de mercure nous montrent qu'à la température ordinaire et en solutions étendues et neutres les chlorures de potassium, de sodium, etc., ne transforment pas le cyanure de mercure en sublimé.

En effet la transformation de :



absorberait-33 ^{Cal.},45. dans l'état dissous, quantité qui devrait être compensée par la formation des cyanures doubles HgCg² MCg², soit + 12 ^{Cal.},5. et par leur union avec HgCl² qui devrait alors dégager + 21 ^{Cal.},0.

Un pareil effet thermique est en contradiction, et avec les faits observés pour les combinaisons du même genre, et avec les propriétés de ces composés.

Examinons ce qui se produit lorsque le chlorure de sodium par exemple agit en grand excès sur le cyanure de mercure. La réaction qui amènerait la totalité du cyanure de mercure à l'état de sublimé absorberait dans ce cas $34^{\text{Cal.}},6$. Cette quantité de chaleur devrait être compensée par l'effet thermique qui accompagne la formation du chloromercurate de sodium soit $4.1^{\text{Cal.}},0$.

Donc le chloromercurate de sodium seul est insuffisant à amener la transformation du cyanure de mercure en sublimé. L'intervention d'une énergie étrangère sera nécessaire, ce que montre bien l'expérience suivante :

Chauffons séparément des solutions de cyanure de mercure, d'une part, et d'un chlorure, d'autre part ; un papier de tournesol rouge, plongé dans ces liqueurs, conserve sa teinte.

Mêlons les dissolutions : le papier devient bleu, comme cela se produit avec les dissolutions qui contiennent les cyanures alcalins ou alcalino-terreux ; à froid rien de semblable ne se produit, ce qui montre que sous l'influence de la chaleur une certaine quantité de cyanure alcalin ou alcalino-terreux et une proportion équivalente de sublimé ont été engendrés. Donc les chlorures de l'organisme seront seuls incapables d'amener le cyanure de mercure à l'état de bichlorure. Sa transformation se fera néanmoins, mais grâce aux phénomènes de dissociation et aux énergies mises en liberté continuellement dans l'économie. En outre, comme nous l'avons dit, l'acide chlorhydrique en présence des chlorures transforme le cyanure, plus ou moins complètement suivant les conditions expérimentales en sublimé.

XIV. — PROTOCHLORURE DE MERCURE

Le chlorure de sodium est seul incapable de transformer le calomel à la température ordinaire et à l'abri de la lumière en sublimé. J'ai constaté qu'un grand nombre de composés organiques azotés produisent cette transformation. L'aniline, la pyridine, la pipéridine, la quinoleine, etc., l'ammoniaque agit de même.

Aussi s'explique-t-on que sous l'influence des produits de la digestion normale ou sous l'action des produits des fermentations anormales, la solubilisation du calomel se produise.

La même transformation aura encore lieu sous l'action des sels ammoniacaux qui existent toujours dans l'économie. Ces composés étant dissociables très facilement, l'ammoniaque provenant de leur décomposition agira sur le calomel pour le transformer en mercure et sublimé, puis réagira sur le dernier pour l'amener à l'état de chloramidure $\text{Hg}(\text{Az H}^2\text{Cl})$. Les chlorures de l'économie décomposeront ce composé en sublimé et ammoniaque qui pourra réagir sur une nouvelle dose de calomel.

Il sera donc prudent de ne jamais associer le calomel aux sels ammoniacaux, surtout à ceux qui sont facilement décomposables.

Disons un mot de l'action de la magnésie et du carbonate de magnésium qui favorise la transformation du calomel en sublimé. On admet généralement que c'est la transformation du chloromercurate de magnésium qui intervient pour produire la réaction.

Cette interprétation ainsi formulée est inexacte. Nous avons vu que tous les chloromercurates s'équivalaient ou sensiblement. Un seul se distingue des autres par sa stabilité, c'est le chloromercurate d'ammonium.

CHAPITRE III

Bromures mercuriques doubles ou Bromomercurates

Le bromure mercurique, en s'unissant aux autres bromures métalliques, engendre des combinaisons qui appartiennent aux deux types suivants :



et



Tous ces composés ont été étudiés par de Bonsdorff. (Poggend. Ann. t. XIX, p. 339).

J'ai mesuré la chaleur de formation dans l'état dissous, des principales de ces combinaisons.

I. — J'ai trouvé vers 17°, que :

	Cal.
2 HgBr ² (1 = mol 80 ^{lit}) + 2 HBr (1 mol = 4 ^{lit}) dégage	+ 2,54
» + 2 KBr » »	+ 2,61
» + 2 NaBr » »	+ 2,59
» + 2 AzH ⁴ Br » »	+ 2,63
» + 2 LiBr » »	+ 2,70
» + BaBr ³ (1 mol. = 8 ^{lit}) » »	+ 3,17
» + SrBr ² » »	+ 3,06
» + CaBr ² » »	+ 3,10
» + MgBr ² » »	+ 3,07
» + ZnBr ² » »	+ 2,82
» + CdBr ² » »	+ 2,20
» + MnBr ² » »	+ 2,92
» + NiBr ² » »	+ 3,10
» + CoBr ² » »	+ 3,09

II. — J'ai aussi observé à la température de 17°, que :

Varet. — 3.

	Cal.
HgBr ₂ (1 mol = 80 ^{lit}) + 2 HBr (1 mol. = 4 ^{lit}) dégage	+ 2,30
» + 2 KBr » »	+ 2,36
» + 2 NaBr » »	+ 2,30
» + 2 AzH ⁴ Br » »	+ 2,22
» + 2 LiBr » »	+ 2,50
» + BaBr ² 1 mol. = 8 ^{lit}) »	+ 2,91
» + SrBr ² » »	+ 2,68
» + CaBr ² » »	+ 2,82
» + MgBr ² » »	+ 2,80
» + ZnBr ² » »	+ 2,56
» + CdBr ² » »	+ 2,44
» + MnBr ² » »	+ 2,48
» + NiBr ² » »	+ 2,81
» + CoBr ² » »	+ 2,84

III. — Afin de déterminer l'influence de la dilution sur les phénomènes que j'étudiais, j'ai fait réagir, sur le bromure mercurique, des solutions moins étendues des divers bromures mis en expérience.

J'ai trouvé, vers 18°, que :

	Cal.
Hg Br ² (1 mol = 80 ^{lit}) + 2 HBr (1 mol. = 2 ^{lit}) dégage...	+ 2,4
» + 2 KBr » »	+ 2,45
» + 2 NaBr » »	+ 2,24
» + 2 AzH ⁴ Br » »	+ 2,70
» + 2 LiBr » »	+ 2,80
» + BaBr ² (1 mol. = 4 ^{lit}) »	+ 3,12
» + SrBr ² » »	+ 3,00
» + CaBr ² » »	+ 3,08
» + MgBr ² » »	+ 2,60
» + ZnBr ² » »	+ 3,40
» + CdBr ² » »	+ 2,03
» + MnBr ² » »	+ 3,00
» + CoBr ² » »	+ 3,08

IV. — J'ai aussi étudié les systèmes salins obtenus en faisant agir sur le bromure mercurique un excès d'un autre bromure métallique.

J'ai trouvé, vers 17°, que :

	Cal.
HgBr ² (1 mol = 80 ^{lit.}) + 4 KBr (1 mol = 2 ^{lit.}) dégage	+ 3,99
» + 4 NaBr » »	+ 3,65
» + 4 AzH ⁴ Br » »	+ 4,6
» + 4 LiBr » »	+ 4,2
» + 2 BaBr ² (1 mol = 4 ^{lit.}) »	+ 5,1
» + 2 SrBr ² » »	+ 4,9
» + 2 MgBr ² » »	+ 4,58
» + 2 ZnBr ² » »	+ 5,28
» + 2 CdBr ² » »	+ 3,63
» + 2 MnBr ² » »	+ 4,98
» + 2 CoBr ² » »	+ 5,02

J'ai également trouvé, vers 17°, que :

	Cal.
HgBr ² (1 mol = 80 ^{lit.}) + 4 KBr (1 mol = 3 ^{lit.} , 5) dégage	+ 4,60
» + 4 NaBr » »	+ 4,00
» + 4 AzH ⁴ Br » »	+ 4,77
» + 4 LiBr » »	+ 4,67
» + 2 BaBr ² (1 mol = 7 ^{lit.}) dégage	+ 5,25
» + 2 SrBr ² » »	+ 4,55
» + 2 MgBr ² » »	+ 4,61
» + 2 ZnBr ² » »	+ 4,50
» + 2 MnBr ² » »	+ 4,77
» + 2 CoBr ² » »	+ 5,12

J'ai aussi trouvé, à 17°, que :

	Cal.
HgBr ² (1 mol = 80 ^{lit.}) + 8 KBr (1 mol = 3 ^{lit.} , 5) dégage	+ 6,10
» + 8 NaBr » »	+ 5,10
» + 8 AzH ⁴ Br » »	+ 6,21
» + 8 LiBr » »	+ 5,99
	Cal.
HgBr ² (1 mol = 80 ^{lit.}) + 4 BaBr ² (1 mol = 7 ^{lit.}) dégage	+ 6,63
» + 4 SrBr ² » »	+ 5,70
» + 4 MgBr ² » »	+ 6,15
» + 4 MnBr ² » »	+ 6,42
» + 4 CoBr ² » »	+ 6,50

V. — J'ai aussi examiné quelques bromures doubles dérivés de bromures métalliques autre que le bromure mercurique. J'ai trouvé, vers 17°, que :

	Cal.
CoBr ² (1 mol = 4 ^{lit}) + 2 AzH ⁴ Br (1 mol = 2 ^{lit}) dégage ..	+ 0,170
» + 2 NaBr » » ..	- 0,003
MnBr ² (1 mol = 4 ^{lit}) + 2 AzH ⁴ Br (1 mol = 2 ^{lit}) dégage...	+ 0,080
» + 2 NaBr » » ...	- 0,060

Tous ces résultats montrent que :

Les combinaisons qui résultent de l'union du bibromure de mercure avec les autres bromures métalliques existent au sein de dissolutions même très étendues, elles y sont dans un état de dissociation plus ou moins grand suivant les conditions expérimentales.

Elles ont, dans l'état dissous, des chaleurs de formation qui sont du même ordre de grandeur pour une même série de sels doubles. Les différences observées sont dues à l'inégalité des effets thermiques auxquels donne lieu la dilution de ces divers composés et de leurs constituants. Ces faits nous conduisent à envisager ces sels doubles comme étant des dérivés d'acides complexes, tels que Hg²Br⁶H² et HgBr⁴H²

A l'appui de cette manière de voir je rappellerai qu'une solution d'acide bromhydrique d'une densité de 1,18 dissout à 40° une quantité de bromure mercurique correspondant à une molécule HgBr² pour une molécule d'acide bromhydrique : par le refroidissement la moitié du bromure cristallise (Loewig). Il paraît donc exister des bromures mercuriques acides correspondant à des bromomercurates.

CHAPITRE IV

Réactions entre les bromures et les sels de mercure

Je vais examiner les réactions qui se produisent entre les bromures et les sels de mercure en me plaçant principalement au point de vue des associations médicamenteuses.

I. — SELS MERCURIQUES OXYGÉNÉS

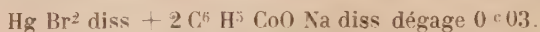
J'ai étudié l'action des bromures de potassium, de sodium, d'ammonium, de lithium, de strontium, de calcium, de magnésium sur les acétate, benzoate, picrate, azotate, sulfate mercuriques. Tous ces sels sont entièrement transformés en bromure mercurique. Inversement aucune double décomposition ne se produit entre le bromure mercurique d'une part et les acétates, benzoates, picrates, azotates, sulfates, de potassium, de sodium, de lithium, d'ammonium, de strontium, de calcium, de magnésium, comme le montrent les chiffres suivants :

A. — J'ai en effet constaté, vers 45°, que :

	Cal.
Hg Br ² diss + 2 CH ³ COO K diss dégage. . . .	0.02
» + 2 CH ³ COO Na diss »	0.03
» + 2 CH ³ COO AzH ⁴ diss »	0.07
» + 2 CH ³ COO Li diss »	0.09
» + (CH ³ COO) ² Si diss »	0.08
» + (CH ³ COO) ² Ca diss »	0.08
» + (CH ³ COO) ² Mg diss »	0.06

Donc l'acétate mercurique n'existe pas en présence des bromures.

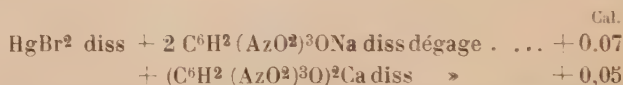
B. — J'ai également observé à la même température que :



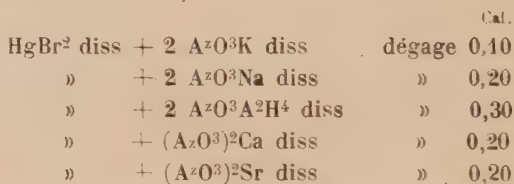
Donc le benzoate de mercure en présence du bromure de sodium et aussi des autres bromures sera entièrement transformé en benzoate de sodium et bromure mercurique.

C. Examinons les transformations du picrate mercurique Il est entièrement transformé en bromure et cela avec un dégagement de chaleur considérable.

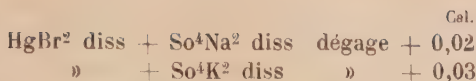
La réaction inverse ne donne lieu qu'à un effet thermique insignifiant :



D. De même la double décomposition est complète entre les bromures et le nitrate mercurique neutre qui est transformé en bromure mercurique. Inversement les azotates alcalins, alcalino-terreux, etc., n'exercent aucune action sur le bromure mercurique comme l'indiquent les chiffres suivants obtenus à 14° :



E. — Enfin j'ajouterai pour terminer que le sulfate mercurique est comme les autres sels oxygènes de mercure que nous avons étudiés, entièrement transformé lui aussi en bromure mercurique avec un dégagement de chaleur considérable. La réaction inverse ne donne lieu à aucun effet thermique notable. On a trouvé à 15° :



Toutes ces réactions se produisent d'elles-mêmes, par le seul fait des dégagements de chaleur qui les accompagnent et cela sans que l'intervention des sels doubles soit nécessaire

II. — SELS OXYGÉNÉS MERCUREUX

J'ai mis en expérience les acétate, azotate et sulfate mercurieux. Lorsque ces sels sont mis en présence, en proportions équivalentes des bromures de potassium, de sodium, etc., ils sont transformés en bromure mercurieux.

III. — CHLORURES DE MERCURE

I. — Les bromures transforment complètement le sublimé corrosif en bromure mercurique, comme le montrent les expériences suivantes :

HgCl ² diss	+	2 KBr diss	dégage		+ 8,28	Cal.
»	+	2 NaBr diss	»	.. .	+ 8,30	
»	+	2 AzH ⁴ Br diss	»		+ 8,60	
»	+	BaBr ² diss	»		+ 8,30	
»	+	Sr Br ² diss	»		+ 8,60	
»	+	CaBr ² diss	»		+ 8,50	
»	+	MgBr ² diss	»		+ 8,50	

Le calcul fait dans l'hypothèse d'une double décomposition complète indique que l'on devrait observer un dégagement de + 8^{Cal.},4. La transformation du sublimé est donc complète. Elle se fera malgré la présence des chlorures ; ceux-ci en réagissant sur le sublimé pour former des chloromercures mettent en liberté + 4^{Cal.},0. On serait tenté de croire qu'une portion du sublimé pourra ainsi échapper à l'action des bromures, mais ceux-ci étant employés dans des proportions considéra-

bles relativement aux doses de chlorure mercurique, il en résulte que si dans l'estomac les chlorures de l'économie se trouvaient en conflit vis-à-vis du sublimé avec un bromure donné dans un but thérapeutique, les bromomercurates ayant une chaleur de formation plus considérable que les chloromercurates, ces derniers ne pourront prendre naissance que dans des proportions minimales.

Donc, sous l'action des chlorures de l'estomac le bromure mercurique ne sera pas transformé en sublimé et inversement ce dernier absorbé en même temps que des préparations bromurées sera transformé en bromure mercurique. Dans l'intimité des tissus le bromure de mercure pourra être ramené à l'état de sublimé, mais ce sera que d'autres actions que celles des chlorures interviendront en même temps que ces sels.

Donnons quelques chiffres qui montrent que les chlorures n'exercent aucune action sur le bromure mercurique. J'ai constaté à 12° que :

	Cal.
HgBr ² diss + 2 KCl diss dégage +	0,01
» + 2 NaCl diss » +	0,01
» + 2 AmCl diss » +	0,08
» + 2 LiCl diss » +	0,06
» + BaCl ² diss » +	0,08
» + SrCl ² diss » +	0,08
» + CaCl ² diss » +	0,06
» + MgCl ² diss » +	0,08

Les bromures transforment le calomel en bromure mercureux. La discussion de ces réactions est la même que pour le sublimé. Aussi je n'y insiste pas.

IV. CYANURE DE MERCURE

Dans mon mémoire déjà cité (Ann. de Chimie et de Phys., 1896), j'ai fait une étude approfondie de la consti-

tution des combinaisons du cyanure de mercure avec les bromures; je vais rappeler les principaux résultats que j'ai obtenus.

Les dissolutions obtenues en opposant un bromure au cyanure de mercure contiennent principalement ces deux sels.

Néanmoins elles renferment aussi une petite proportion de bromure mercurique et une quantité équivalente de cyanure du métal dont le bromure a été mis en expérience. Ces deux composés résultant de l'échange réciproque des bases et des acides des sels primitifs, dissous; échange réalisé grâce à la dissociation de ces sels par l'eau.

En effet, la transformation ($2 \text{ HgCg}^2 \text{ diss} + \text{M Br}^2 \text{ diss}$) en ($\text{HgCg}^2 \text{ diss} + \text{MCg}^2 \text{ diss} + \text{HgBr}^2 \text{ diss}$) absorberait en moyenne $21^{\text{cal}},7$, quantité qui devrait être compensée par la formation des cyanus doubles HgCg^2 , MCg^2 , soit $+ 12^{\text{cal}},5$, et par leur union avec HgBr^2 qui devrait dégager $+ 8^{\text{cal}},3$. Un pareil effet thermique est en opposition avec tous les faits que j'ai observés au cours de mes recherches sur les combinaisons du mercure.

J'ajouterai que j'ai trouvé que l'action des bromures sur le cyanure de mercure dégageait $+ 1^{\text{cal}},2$ en moyenne pour le système ($2\text{HgCg}^2 + \text{MBr}^2$) considéré dans l'état dissous. Dans les mêmes conditions on a un effet thermique de $1^{\text{cal}},0$ pour le système ($\text{HgCg}^2 + \text{MBr}^2$).

Enfin je rappellerai que j'ai montré que les solutions des bromocyanures bleuissent légèrement, même à froid, le tournesol (le phénomène n'est pas instantané) ce qui indique qu'elles contiennent une petite quantité de cyano-gène non uni au mercure, et en combinaison avec le potassium, le sodium, etc., suivant la nature de la solution étudiée.

CHAPITRE V

Iodures ou Iodomercurates

L'iodure mercurique se dissout dans l'acide iodhydrique et dans les iodures solubles en donnant des iodures ayant en général pour formules HgI^22MI et HgI^2MI . Ces composés ont été étudiés par P. Baillay (Ann. de Chim. et de Phys. (2), t. XXXIV (2.345). Berthelot s'est aussi occupé de ces corps. Enfin M. Berthelot a fait l'étude thermochimique des iodomercurates de potassium.

J'ai mesuré l'effet thermique qui accompagne l'action d'un excès d'iodure de potassium, de sodium, de baryum, d'ammonium sur l'iodure mercurique.

J'ai trouvé vers 12° :

HgI_2 rouge	+ 12 KI diss	=	HgI^2 diss	+ 12 KI diss	dégage	Cal.
»	+ 12 NaI diss	=	»	+ 12 NaI diss	»	+ 5,6
»	+ 12 AzH^4 diss	=	»	+ 12 AzH^4I diss	»	+ 5,1
»	+ 6 BaI^2 diss	=	»	+ 6 BaI^2 diss	»	+ 5,6
						+ 4,9

On a, d'après M. Berthelot :

HgI_2 rouge	+ 4 HI diss	=	HgI_2 diss	+ 4 HI diss	dégage	Cal.
»	+ 8 HI diss	=	»	+ 4 HI diss	»	+ 5,6
						+ 5,8

Tous ces chiffres confirment l'existence d'acides complexes générateurs des iodomercurates. On sait du reste qu'une solution concentrée d'acide iodhydrique dissout à chaud une quantité d'iodure mercurique, correspondant à une

molécule d'iodure pour une molécule d'acide. Cette solution abandonne, par le refroidissement, d'abord de l'iodure mercurique, puis des aiguilles transparentes jaunes, décomposables par l'eau en acide iodhydrique et iodure mercurique rouge.

La solution primitive et les eaux mères de ces cristaux donnent un précipité d'iodure rouge par l'addition d'eau (Boullay, Ann. de Chim. et de Phys. (2, t XXXIV, p. 340). Gmelin envisage ces cristaux jaunes comme renfermant $\text{HgI}^2 \text{HI}$ (Dict. de Wurtz, t 2, p. 347).

CHAPITRE VI

Réactions entre les iodures et les sels de mercure

L'étude des réactions qui se produisent entre les sels de mercure et les iodures offre un grand intérêt. On sait en effet que l'association de ces agents thérapeutiques est souvent réalisée dans la pratique médicale.

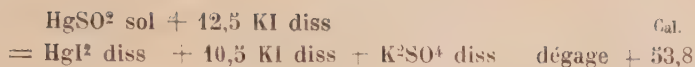
J'ai examiné l'action d'un excès d'iodure de potassium ou d'iodure de sodium sur les principaux sels de mercure. Voici les résultats que j'ai obtenus :

I. — SELS MERCURIQUES

A. J'ai dissous les azotate, acétate, sulfate, etc. mercuriques dans un grand excès d'iodure de potassium. J'ai ainsi obtenu des effets thermiques égaux à ceux que l'on calcule dans l'hypothèse d'une transformation complète du sel de mercure en iodomercure de potassium.

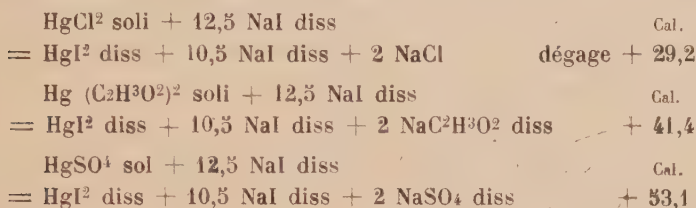
J'ai trouvé vers 12° :

$\text{HgCl}^2 \text{ sol} + 12,5 \text{ KI diss}$	Cal.
$= \text{HgI}^2 \text{ diss} + 10,5 \text{ KI diss} + 2 \text{ KCl diss dégage}$	+ 29,8
$\text{HgBr}^2 \text{ sol} + 12,5 \text{ KI diss}$	
$= \text{HgI}^2 \text{ diss} + 10,5 \text{ KI diss} + 2 \text{ KBr diss dégage}$	+ 21,0
$\text{Hg (C}^2\text{H}^3\text{O}^2\text{) sol} + 12,5 \text{ KI diss}$	
$= \text{HgI}^2 \text{ diss} + 10,5 \text{ KI diss} + 2 \text{ K (C}^2\text{H}^3\text{O}^2\text{)}^2 \text{ diss}$	+ 41,8
$\text{Hg (AzO}^3\text{)}^2 \text{ 1/2 H}^2\text{O sol} + 12,5 \text{ KI diss}$	
$= \text{HgI}^2 \text{ diss} + 10,5 \text{ KI diss} + 2 \text{ K (AzO}^3\text{)}^2 \text{ diss} + 1/2 \text{ H}^2\text{O liq}$	+ 45,3



Ces résultats nous montrent que l'iodure de potassium en excès transforme complètement les sels mercuriques en iodomercurate de potassium (j'examinerai à part le cyanure mercurique qui se conduit d'une façon spéciale.

B. — J'ai aussi étudié l'action de l'iodure de sodium sur quelques sels mercuriques, j'ai trouvé vers 13°, que :



Ces quelques résultats suffisent à nous montrer que l'iodure de sodium agit sur les sels mercuriques de la même façon que l'iodure de potassium. Les iodures de lithium, d'ammonium, de strontium, de magnésium, se comportent d'une manière identique.

II. — CYANURE MERCURIQUE

J'ai fait dans ma thèse de Doctorat ès-sciences physiques une étude approfondie des réactions qui se produisent entre le cyanure de mercure et les iodures. Je vais rappeler en les complétant les principaux résultats que j'ai obtenus.

Le cyanure de mercure en s'unissant aux iodures des composés du type $2 \text{ HgCg MI}^2 = \text{HgG}^2\text{MCgHgI}^2$. J'ai en effet montré à l'aide d'expériences purement chimiques que ces composés renfermaient la moitié de leur mercure à l'état d'iodure et l'autre moitié à l'état de cyanure. Je

reproduis la discussion thermochimique de ces faits. J'ai trouvé que la réaction :



dégageait

Cal.

- + 4,5 dans le cas de l'iodure d'ammonium ;
- 5,3 pour les iodures de sodium, de baryum, de magnés. ;
- 5,4 pour l'iodure de potassium ;
- + 5,5 dans le cas du lithium, du calcium, du strontium.

Mais j'ai montré qu'au sein de ces dissolutions il se produisait des doubles décompositions telles que



lesquelles absorbent

Cal.

- 9,1 dans le cas du potassium, du baryum, du magnésium.
- 9,3 » sodium, lithium, strontium, calcium.
- 10,0 » de l'ammonium.

Il en résulte que la formation des iodocyanures dissous calculée à partir du cyanure de mercure dissous, du cyanure alcalin ou alcalino-terreux, générateur également dissous et de l'iodure mercurique jaune, dégage :

Cal.

- + 14,4 pour les sels de baryum, de magnésium.
- + 14,5 » » potassium, ammonium.
- + 14,6 » le sel de sodium.
- + 14,8 » les sels de lithium, calcium, strontium.

Soit 14^{cal.} 6 en moyenne, les différences avec les valeurs extrêmes étant de l'ordre de grandeur des erreurs d'expérience.

Mais, comme la formation des cyanures doubles dissous, HgCg^2 , calculée de la même façon, dégage 12^{cal.} 4 pour

les sels de potassium, sodium, ammonium, bargum, magnésium.

12^{cal.} 6 pour les sels de lithium, calcium, strontium.

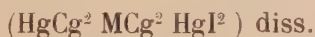
On en conclut que l'union de ces cyanures doubles avec l'iodure mercurique jaune dégage + 2^{cal.} 15 en moyenne.

Ce nombre + 2^{cal.} 15 explique la facile décomposition des iodocyanures en cyanures doubles mercurio-potassique, mercurio-sodique, etc., et iodure mercurique rouge.

En effet, la transformation d'une molécule d'iodure jaune en iodure rouge dégage + 3^{cal.} 0 et l'union de cette molécule d'iodure jaune avec les cyanures doubles mercurico-alcalins ou mercurico-alcalino-terreux dégage + 2^{cal.} 15 seulement; aussi cette dernière combinaison ne se produit qu'à la faveur de la chaleur dégagée par l'hydratation des iodocyanures, et elle est très instable de système



l'emportant de près de 1^{cal.} 0 sur le système



Aussi si l'on fait agir un excès d'iodure sur le cyanure de mercure en liqueur neutre on observera les phénomènes que nous avons indiqués. En liqueur acide il y aura décomposition de l'iodocyanure et si l'iodure est en excès tout le mercure sera amené à l'état d'iodure mercurique.

III. — SELS MERCURIEUX.

J'ai fait agir un excès d'iodure de potassium et d'iodure de sodium sur les chlorure, bromure, iodure, azotate, acétate, sulfate mercurieux.

A. J'ai trouvé avec l'iodure de potassium, vers 15° :

Hg ² I ² sol. jaune + 12,5 KI diss.	Cal.
= Hg liq. + HgI ² diss. + 12,5 KI diss. dégage.	+ 1,95
Hg ² Br ² sol. + 12,5 KI diss.	
Hg liq. + HgI ² diss. + 2 K Br. diss. + 10,5 KI diss. dégage. . .	+ 12,4
Hg ² Cl ² sol + 12,5 KI diss	
= Hg liq + HgI ² diss + 2 KCl diss + 10,5 KI diss dégage . . .	+ 20,4
Hg ² SO ⁴ sol. + 12,5 KI diss	
= Hg liq + HgI ² diss + K ² SO ⁴ diss + 10,5 KI diss dég. . . .	+ 44,1
Hg ² (C ² H ³ O ²) ² sol + 12,5 KI diss	
= Hg liq + HgI ² diss + 2 KC ² H ³ O ² diss + 10,5 KI diss dég. . .	+ 36,6
Hg ² (AzO ³) ² 2 H ² O sol + 12,5 KI diss	
= Hg liq + HgI ² diss + 2 K AzO ³ diss + 10,5 KI diss + 2 H ² O liq	+ 33,5

Dans ces expériences. les effets thermiques mesurés correspondent à trois réactions. Il y a d'abord double décomposition entre un molécule du sel de mercure et deux molécules d'iodure de potassium, ce qui engendre de l'iodure mercurieux.

Toutes ces réactions sont fortement exothermiques et se produisent d'elles-mêmes. L'iodure mercurieux ainsi produit est ensuite décomposé par l'excès d'iodure de potassium en mercure liquide et iodure mercurique qui se dissout à l'état d'iodomercurate.

La décomposition du protoiodure de mercure en mercure et iodure mercurique jaune absorbe — 6 Cal. 65 et la dissolution de cet iodure jaune dans un excès d'iodure de potassium dégage + 8 Cal. 6. C'est ce dernier effet thermique qui l'emporte sur le premier de — 2 Cal. 0, qui provoque la réaction et lui permet de s'accomplir. Donc l'iodure de potassium en excès transforme les chlorure, bromure, iodure, acétate, azotate, sulfate, etc. mercurieux en iodomercurate de potassium, mercure liquide et sel de

potassium correspondant à l'acide du sel de mercure mis en expérience.

B. J'ai aussi fait quelques expériences avec l'iodure de sodium, cet agent m'a fourni des résultats identiques à ceux que j'avais obtenus avec l'iodure de potassium.

J'ai trouvé vers 12° que :

Hg ² I ₂ j. soli + 12,5 NaI diss	Cal.
= Hg liq + HgI ₂ diss + 12,5 NaI diss dégage. . . .	+ 1,3
Hg ² Cl ₂ sol + 12, 5 NaI diss	
= Hg liq + HgI ₂ diss + 2 NaCl diss + 10,5 NaI diss	+ 20,0
Hg ¹ Br ₂ sol + 12,5 NaI diss	
= Hg liq + HgI ₂ diss + 2 NaBr diss + 10,5 NaI diss	+ 11,9
Hg ² (C ² H ³ O ²) ₂ Sol + 1,5 NaI diss	
= Hg liq + HgI ₂ diss + 2 C ² H ³ O ² Na diss + 10,5 NaI diss	+ 36,0

Donc l'iodure de sodium décompose les divers sels mercurieux que nous avons mis en expérience et les transforme en iodomercurate de sodium, mercure métallique et sel de sodium correspondant à l'acide du sel de mercure mis en expérience.

CONCLUSIONS THÉORIQUES

I. Les sels doubles que forment les chlorure, bromure et iodure mercuriques en s'unissant aux autres sels métalliques correspondants existent en dissolution dans un état de dissociation plus ou moins grand suivant les conditions expérimentales.

Ils offrent même au sein des dissolutions très étendues une stabilité particulière que n'ont à aucun degré les composés engendrés par les chlorures, bromures, iodures de zinc, de cuivre, de cobalt, de manganèse, de manganèse, de cadmium, etc., etc. Ces combinaisons ont dans l'état dissous des chaleurs de formation qui sont du même ordre de grandeur pour une même série de sels doubles. Les différences observées sont dues à l'inégalité des effets thermiques auxquels donne lieu la dilution de ces divers composés et de leurs constituants.

La formation des composés engendrés par les mêmes sels de métaux voisins, donne lieu à des effets thermiques sensiblement égaux.

La dialyse dissocie la plupart de ces combinaisons, ce qui explique les résultats que donne l'étude thermochimique de ces corps.

Ces données nous conduisent à envisager ces sels doubles comme étant des dérivés d'acides complexes peu stables, tels que : $\text{Hg}^2\text{Cl}^2\text{H}^2$, HgCl^2H^2 , $\text{Hg}^2\text{Br}^2\text{H}^2$, HgBr^2H^2 , etc. Du reste, on connaît, comme nous l'avons vu, des combinaisons de chlorure mercurique et d'acide chlorhydrique ; de bromure mercurique et d'acide bromhydrique ; d'iodure mercurique et d'acide iodhydrique.

CONCLUSIONS PRATIQUES

I, — L'acide chlorhydrique et les chlorures de l'organisme transforment les acétates, benzoates, picrates, azotates, sulfates de mercure en chlorures mercuraux ou mercuriques suivant la nature du sel de mercure employé.

Ces réactions étant en elles-mêmes fortement exothermiques, l'intervention des chloromercurates n'est pas nécessaire à leur réalisation. Les deux oxydes de mercure subissent la même transformation et sont tous les deux amenés à l'état de chloromercurates de potassium, de sodium, d'ammonium, etc.

Les chlorures en solutions étendues n'exercent pas d'action notable à froid sur les bromures, cyanures et iodures de mercure.

L'acide chlorhydrique seul en liqueur étendue n'agit pas sur le cyanure de mercure.

En présence des chlorures, comme cela est réalisé dans l'estomac, cet acide met en liberté une certaine quantité d'acide cyanhydrique et il y a formation d'une dose équivalente de sublimé.

La conclusion pratique de ces faits, la plus importante c'est que les formules proposées pour les injections sous-cutanées, formules dans lesquelles la benzoate de mercure

est solubilisé à l'aide du chlorure de sodium, ne contiennent pas trace de benzoate de mercure. Elles renferment du sublimé, du chlorure et du benzoate de sodium.

De pareilles prescriptions sont donc à rejeter et l'on devra se contenter d'ordonner du sublimé du chlorure et du benzoate de sodium si l'on croit que l'association de ces agents médicamenteux est utile.

II. — Les bromures agissent comme les chlorures, mais avec plus d'énergie. En outre ils transforment le sublimé entièrement en bromure mercurique.

III. — Les iodures transforment tous les sels de mercure mis en expérience en iodure. La transformation est totale excepté pour le cyanure en liqueur neutre. Dans ce dernier cas, il se fait un iodocyanure qui renferme la moitié de son mercure combiné à l'iode et l'autre moitié au cyanogène. En liqueur acide un excès d'iodure amène tout le mercure à l'état d'iodure.

Un excès d'iodure amène tous les sels de mercure à l'état d'iodomercurates (le cyanure excepté).

Dans le cas des sels mercurieux ces derniers sont décomposés et la moitié de leur mercure est précipité à l'état métallique. C'est l'énergie mise en liberté par la formation des iodomercurates qui provoque cette réaction et lui permet de s'accomplir.

Vu :
Doyen de la Faculté,
BROUARDEL.

Vu par le Président de la Thèse,
LABOULBÈNE.

/ Vu et permis d'imprimer :
Le Vice-Recteur de l'Académie de Paris,
GRÉARD.

